

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—146847

⑮ Int. Cl.³
B 32 B 27/12
5/08
// B 32 B 27/30

識別記号

府内整理番号

7112—4F
7603—4F
6921—4F

⑭ 公開 昭和59年(1984)8月22日

発明の数 2
審査請求 有

101

⑩ 耐屈曲性のすぐれたアクリル樹脂積層体

⑫ 発明者 林徳行

柏市十余二4の72

⑪ 特願 昭58—19703

⑫ 発明者 井本学

⑪ 出願 昭58(1983)2月10日

草加市松江町703

⑫ 発明者 大林勉

⑪ 出願人 平岡織染株式会社

東京都葛飾区金町1丁目6番1
—1215号

東京都荒川区荒川3丁目20番1
号

⑫ 発明者 平岡秀元

⑫ 代理人 弁理士 青木朗

外3名

武藏野市西久保3—10—3

明細書

1. 発明の名称

耐屈曲性のすぐれたアクリル樹脂積層体

2. 特許請求の範囲

1. 互いに平行に配列された多数の経糸からなる経糸層と、前記経糸と直交するように、互いに平行に配列された多数の緯糸よりなる緯糸層と、前記経糸と緯糸とを、それらの交差点でからみ結合するからみ糸からみ糸とからなる特殊構造織物基布の裏面又は裏面に軟質ポリ塩化ビニル樹脂の十分厚みを有する層を形成したるのち、少くとも表面層の上面に薄いアクリルフィルム層を形成せしめてなる耐屈曲性のすぐれたアクリル樹脂積層体。

2. アクリルフィルム層の厚さが50ミクロン以下である特許請求の範囲第1項記載の積層体。

3. 互いに平行に配列された多数の経糸からなる経糸層と、前記経糸と直交するように、互いに平行に配列された多数の緯糸よりなる緯糸層と、前記経糸と緯糸とを、それらの交差点でからみ結

合するからみ糸からみ糸とからなる特殊構造織物基布と、その少くとも1面上に形成され、かつ、軟質ポリ塩化ビニル樹脂からなる中間層と、上記中間層上面に形成され、かつ、アクリル樹脂からなる表面層とを含んでなり、

前記表面層の厚さは1～50ミクロンの範囲内にあり、かつ、前記表面層の表面には多数の凸部と凹部が形成されていて、各凸部の最高位と、それに隣接する各凹部の最低位との高度差が5ミクロン以上である、

ことを特徴とする、耐屈曲性のすぐれたアクリル樹脂積層体。

4. 前記表面層の凸部が、前記表面層の表面の水平面積cm²当たり100～1,000,000個存在する、特許請求の範囲第3項記載の積層体。

3. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は耐屈曲性のすぐれたアクリル樹脂積層体に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は耐屈曲性、柔軟性、耐候性および防汚性、

特に寒冷時の耐屈曲亀裂性にすぐれた、特殊構造織物基布 - 軟質ポリ塩化ビニル層 - アクリル樹脂層を含んでなる積層体に関するものである。

技術的背景

従来、繊維基布、特に平織物基布の片面又は両面に軟質ポリ塩化ビニル樹脂（以下PVCと称する。）層を被覆した柔軟な積層シートが、エヤドーム等の大型テントに使用されている。このものは、加工性、経済性、防炎性等においてPVCの本質的な長所を發揮している。しかし、このような各種テントは、長期間屋外に曝露されるものであって、そのPVC層に含有される安定剤等について十分吟味されたとしても長年月の間に次第にPVC樹脂の分解を生じ、また、可塑剤が表面に移行して表面が次第に粘着気味となり、しかも、その表面に塵埃等が粘着して除去が困難になる等の重大な欠点を有していた。

上記のような従来の積層シートの欠点に対する対策として、PVC層の上にアクリル樹脂フィルム層を形成させることによって、かなりの効果を

(3)

発明の目的

本発明の目的は、耐屈曲性、特に寒冷時の耐屈曲性にすぐれ、更に柔軟性、耐候性および防汚性にすぐれたアクリル樹脂積層体を提供することにある。

発明の要約

本発明によれば耐屈曲性のすぐれたアクリル樹脂積層体が提供されるのであって、この積層体は、互いに平行に配列された多数の経糸からなる経糸層と、前記経糸と直交するように、互いに平行に配列された多数の緯糸よりなる緯糸層と、前記経糸と緯糸とを、それらの交差点でからみ結合するからみ糸とからなる特殊構造織物基布の表面又は裏面に軟質ポリ塩化ビニル樹脂の十分厚みを有する層を形成したるのち、少くとも表面層の上面に薄いアクリルフィルム層を形成せしめてなる。

本発明は、更に、互いに平行に配列された多数の経糸からなる経糸層と、前記経糸と直交するように、互いに平行に配列された多数の緯糸よりなる緯糸層と、前記経糸と緯糸とを、それらの交差

あけている。しかしながら、このような積層体は、その使用の間に強く揉まれると、アクリル樹脂フィルム層に亀裂を生じ、これが更に拡大されると、下層のPVC層にも亀裂を生じ、この現象は特に寒冷時に顕著であり、そのため積層体の耐用年数を著しく短縮せしめるなどの欠点を有していた。

本発明はかかる実情に鑑み、従来の積層シートの欠点を解消するためになされたもので、本発明者らは、揉み（屈曲）等により樹脂層、特にアクリル樹脂からなる表面層に付与されるストレスを分散してこの表面層の亀裂を防止する方策を検討したところ、かかる用途にはその使用上の要求性能から荷重時の伸縮度の大きな織物は不適であり、荷重時の伸縮度の小さい平織物が有利であるけれども、この様な織物を前述の如き積層体とした場合にはアクリル層にかかるストレスが大きくなり、そのため基布に起因する亀裂が発生し易くなることを見出し、そのような不都合を解消せしめることによって、本発明を完成するに至ったものである。

(4)

点でからみ結合するからみ糸とからなる特殊構造織物基布と、その少くとも1面上に形成され、かつ、軟質ポリ塩化ビニル樹脂からなる中間層と、前記中間層上に形成され、かつ、アクリル樹脂からなる表面層とを含んでなり、前記表面層の厚さは1～50ミクロンの範囲内にあり、かつ、前記表面層の表面には多数の凸部と凹部が形成されていて、各凸部の最高位と、それに隣接する各凹部の最低位との高度差が5ミクロン以上である、ことを特徴とするアクリル樹脂積層体を提供する。

発明の具体的説明

本発明の積層体は、特殊構造織物基布と、その少くとも1面上に形成された軟質ポリ塩化ビニル樹脂からなる中間層と、この中間層上に形成されたアクリル樹脂表面層とを含んでなるものである。

本発明の積層体に用いられる特殊構造織物基布は、天然繊維、例えば、木綿、麻など、無機繊維、例えば、ガラス繊維など、再生繊維、例えば、ビスコースレーヨン、キュプラなど、半合成繊維、例えば、ジーおよびトリーアセテート繊維など、

(5)

—266—

(6)

および合成繊維、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート等)繊維、芳香族ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維およびポリオレフィン繊維など、から選ばれた少くとも1種からなるものである。基布中の繊維は短繊維状糸条、長繊維糸条、スプリットヤーン、テープヤーンなどのいずれの形状のものでもよい。そしてこれらは互に並列に配置され、それにより形成される経糸層と緯糸層とが互に交差するように積層され、経糸糸条の交差点で長いからみ糸によりゆるく結合される。

からみ糸はポリエステル、ナイロン、芳香族ポリアミドその他の公知の合成繊維、ガラス繊維、スチール繊維その他の公知の無機繊維等から選定されるが、特にポリエステルフィラメント糸が好適である。

いま、例えば、経緯糸条として、引張単糸強力1.3 kpのピニロン10S/1 紡績糸が使用される場合には、からみ糸として単位デニール当たり引張

強力20タの芳香族ポリアミドフィラメントヤーンが使用され、また、帆布の加工容易性を考慮して同一素材の糸条を使用する場合には、例えば、経緯糸条として単位デニール当たり引張強力8タのポリエステルフィラメントヤーンを、また、からみ糸としては、10タのポリエステルフィラメントヤーンを使用する。

本発明に用いるのに特に好ましい特殊構造織物の構成は、本出願人の出願に係る特公昭57-30381号に記載の如き、互に平行に配列された多数の経糸からなる経糸層と、前記経糸と直交するよう互に平行に配列された多数の緯糸よりなる緯糸層と、前記経糸と緯糸とをこれらの交差点でからみ結合するからみ糸とからなる。前記からみ糸は、前記経糸及び緯糸よりも長く、従って、経糸と緯糸とをゆるく結合しておりかつ、その引張強度、引張伸度および破断仕事量のうちの少くとも1つが前記経糸および緯糸のそれよりも大きく、及び／又は、その前記可撓性樹脂材材に対する接着力が前記経糸および緯糸のそれよりも小さ

(7)

いことが好ましい。からみ糸としては、特に下記に示す特性を有する糸条が好ましい。即ち、

- (i) 基布を構成する経糸および緯糸より、その強力が、単位デニール当たり10%以上大なるからみ糸。
- (ii) 基布を構成する経糸および緯糸より、その破断仕事量が10%以上大なるからみ糸。
- (iii) 基布を構成する経糸および緯糸より、その破断伸度が5%以上大なるからみ糸。
- (iv) 基布を構成する経糸および緯糸より、樹脂被覆物に対する接着力が小なるからみ糸。

このうち、単位デニール当たりの強力が、経糸および緯糸よりも10%以上大なるからみ糸は、好ましくは20~30%以上大きいものが使用され、経糸および緯糸に生ずる引裂きの進行を実質的に10%以上強力の大なるからみ糸で阻止しようとするものであり、しかもからみ糸は経緯糸条よりも長く、従って経緯糸条よりも変化及び変形の自由度が大であるので、連続してシートに作用する引裂力に柔軟に対処しこれを吸収しうるものである。

(8)

即ち、引裂力がシートに働くて経緯糸条が変位しやがて切断しても、からみ糸は切断することなく引裂力に追隨して変位、変形し、やがて引裂のエネルギーを吸収して引裂を停止させることができる。

次に、からみ糸として、経緯糸より破断仕事量が好ましくは10%以上、より好ましくは20~30%高い糸条を使用することができる。ここでいう破断仕事量とは、糸条の切断時の強力と切断時の伸度との積により近似的に表わされる値である。

$$\text{破断仕事量} = \text{破断引張強度} \times \text{破断引張伸度}$$

いま、例えば、経緯糸条として、単位デニール当たり破断引張強度8.0タ、破断引張伸度13%のポリエステルフィラメントヤーンを使用し、からみ糸としては、単位デニール当たり7.0タ、破断引張伸度18%のポリアミド繊維糸条が使用される。このとき、からみ糸の破断仕事量は、経緯糸条のそれよりも約21%大となっている。また、加工容易性を考慮すれば同一素材の糸条を使用するこ

(9)

とが望ましい。シートの両面、又は片面に形成される可撓性被覆樹脂材料については前述のとおりである。

さらに、経緯糸より破断伸度が、好ましくは5%以上大なるからみ糸を織組結合に使用することもできる。ポリエステルフィラメントヤーンを使用する場合、経緯糸の破断伸度は15%以下特に8~12%が好ましいが、一方、からみ糸の破断伸度は、15%以上特に20%以上で、両者間に少くとも5%以上の差を有するものが良い結果を与える。からみ糸が合成繊維である場合には、製造時、重合体材料の重合度を調節して所定の強度を保持しつつ、所望の大なる破断伸度を有せしめるか、又は、製造時の、フィラメントの延伸率を小さくしたもの、例えば、未延伸糸、又は、二次加工時に捲縮を付与することにより所望の破断伸度を有するからみ糸を得ることができる。

さらに、経緯糸より、被覆樹脂材料に対する接着力が小さなからみ糸を使用することもできる。この場合、からみ糸は、その表面にシリコン加工

01

おり、その引張力は経緯糸より強強力が保持され、からみ糸をもって、引裂時の衝撃力に対抗し、又は引裂エネルギーを吸収し、さらに、からみ糸を切断せずに残存することにより、引裂きに伴う樹脂被覆とシートとの層間剥離を防止し得るものである。

本発明に係る特殊構造織物については、更に、本出願人の先の出願に係る

実公昭52-50234号(実開昭50-1668号)、

特公昭57-30381号(特開昭55-67446号)、

特公昭55-24415号(特開昭54-139688号)、

実開昭55-134242号、

特開昭56-159165号、

特開昭57-14031号、及び

特開昭57-14032号

等に記載の織物が好適に使用出来る。そして、これらの織物は、典型的には第1図に示す如き構成を有する。図において、1は経糸、2は緯糸、そして3はからみ糸である。

即ち、本発明に用いられる基布は、得られる積

等が施されたものであってもよい。この場合は、経緯糸糸は、被覆樹脂材料との接着により、その変位、変形の自由度が減少するが、からみ糸の自由度は経緯糸糸よりも大であって、引張力が基布に作用したとき、からみ糸はスリップして変位、変形することができ、従って基布の引裂きを阻止しうるものである。

接着力を小にするためには、前述の如く、からみ糸の表面に、シリコン処理、油剤処理の如き非接着処理を施すか、又は、ポリエチレン糸およびポリブロビレン糸の如く、本質的に、接着性の小さな糸糸を用いればよい。

以上の如く、本発明に係る基布においては、好ましくは、経緯方向に並列に配列された経緯糸糸を結合するためのからみ糸が、実質的に経緯糸より長く、しかも、からみ糸が経緯糸糸が切断又は変位した状態にあっても、少くともその一部が切斷しない程度に長尺であるか、強力、破断仕事量、および/又は破断伸度が大であるか、又は接着力が小であるなどの物理的性状を備えて構成されて

02

層体の機械的強度を高いレベルに維持するために有用である。

本発明の積層体において、特殊構造織物基布の片面、又は両面に軟質ポリ塩化ビニル樹脂からなる中間層が被覆されている。この中間層は、積層体に所望の離燃性や防水性や機械的強度を与えるために十分な厚さ、例えば0.05mm以上の、好ましくは0.05~1.0mmの厚さを有しているものである。

中間層は軟質ポリ塩化ビニル樹脂のフィルム、或はペースト、又はストレートなどを用い、従来周知の方法、例えばトッピング、カレンダリング、コーティング、ディッピングなどの方法によって基布上に形成することができる。

軟質ポリ塩化ビニル樹脂中には、可塑剤、安定剤、着色剤、紫外線吸収剤など、或は他の機能付与剤が含まれていてもよい。

中間層の少くとも1つの上にアクリル樹脂表面層が形成される。アクリル樹脂としてはポリアルキルメタクリレートを主体とするものが好ましい。ポリアルキルメタクリレート樹脂としてはメチル

03

—268—

04

メタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、およびブチルメタクリレートの各单一重合体或は、これらの2種以上の共重合体などが好ましい。アクリル樹脂中には、アルキルアクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニル、ステレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの单一重合体又はこれらの2種以上の共重合体が少量混合されていてもよく、また上記モノマーが上記アルキルメタクリレートと共に重合されていてもよい。

アクリル樹脂表面層は從来既知の方法によつて少くとも1つの中間層上に形成される。

本発明では、前述の如き特殊構造織物基布が使用されること、かかるPVC樹脂層の上面にアクリルフィルム層が形成されることを重要な特徴としている。

アクリルフィルム層は積層品に耐候性と防汚性とを付与する。特に、PVC層に含まれる可塑剤のブリードを抑止し、また、該層の表面分解物生起や前記ブリードに基づく表面粘着性を招来せし

めることがない。アクリルフィルムは、Tダイ法又はインフレーション法その他いずれに基づくものでもよい。また、延伸、未延伸のいずれでもよい。通常その厚みは5μ～50μ程度である。

かかるフィルムは接着剤を用いて貼着することもできるが、表面が加熱により溶融しているPVC層の表面に、例えば、140℃程度に加熱された状態で溶融タックさせて貼着するのが特に好ましい。

第2図は本発明に係る積層品の具体例を示すもので、基布4の両面には軟質のPVC樹脂層5, 5'が形成されるが、少くとも表面にあらわれるPVC樹脂層5には、その上面にアクリルフィルム層6が設けられている。裏面のPVC樹脂層5'を省略したり、または、裏面PVC樹脂層5'にもアクリルフィルム層6を設けることは差支えない。

このようにして得られた積層体は、従来の織物、例えば、平織物を基布として作られた積層体よりも、寒冷時の亀裂生成が少ない。即ち、従来品であれば、約5～-5℃が使用条件の目安であるのに、本発明品であれば、-20℃～-25℃に於い

05

ても使用可能である。更に、場合によつては、それ以下の温度においても使用可能となる。これは、本発明品においては、基布構造から来る折り曲げの方向性が特に限定されず全方位に可能であり、かつ柔軟であることとに基因するものと思われる。この結果、アクリルフィルムを貼つても特に横層体が必要以上に硬くならないことも良い結果を与える一因であるものと思われる。

本発明の積層体においては、更に好ましくは、アクリル樹脂表面層は1～50ミクロンの範囲内の厚さを有し、その表面には多數の凸部と凹部とが形成されており、各凸部の最高位とそれに隣接する各凹部の最低位との高度差は5ミクロン以上、好ましくは7ミクロン以上である。

表面層の厚さが1ミクロンより小さくなるとボリ塩化ビニル樹脂中間層の欠点を十分に解消することができなくなり、また該表面層の厚さが50ミクロンより大きくなると、得られる積層体の屈曲性や柔軟性が不満足なものとなる。また、凸部の最高位、凹部の最低位との高度差が5ミクロンよ

06

り小さくなると、凹凸形成による屈曲性の向上効果が不満足なものとなる。

表面層に形成される凹部および凸部の形状寸法については本発明の目的達成が可能な限り格別の限定はないが、表面層の表面の水平面積cm²当たり100～1,000,000個の凸部が形成されていることが望ましい。

アクリル樹脂表面層をボリ塩化ビニル樹脂中間層上に形成するには、先ず所望の均一厚さを有するアクリル樹脂フィルムを調製し、これに平滑な台又は平滑な周面を有するロール上に供し、これを所定の形状、寸法の凹凸模様を彫刻した試形板又は試形ロールで押圧し、所望の凹凸をアクリル樹脂フィルムの1面に形成する。勿論上記凹凸模様は、フィルムの両面に形成されてもよい。

上述のようにして調製された、少くとも1面に凹凸を有するアクリル樹脂フィルムを、ボリ塩化ビニル樹脂中間層上に接着剤を用いて接着してもよいし、或は中間層の表面部分を例えば140℃～200℃に加熱してこれを溶融し、その上にア

07

—269—

08

クリル樹脂フィルムを押圧して貼着してもよい。成は、中間層上にアクリル樹脂フィルムを前述の方法により貼着し、得られた積層体のアクリル樹脂表面層に前述と同様の凹凸試形を施してもよい。

試形表面（周面）に形成される凹凸は、アクリル樹脂表面層に賦与すべき凹凸模様に対応するものであればよく、また凹凸試形のとき、アクリル樹脂表面層を、このアクリル樹脂のガラス転移点(T_g)より30℃高い温度からその融点(T_m)よりも10℃低い温度までの範囲内の温度に加熱することが好ましい。このために、アクリル樹脂フィルム（又は表面層）を予め所望温度に加熱して試形工程に供してもよいし、および／又は、試形板（ロール）を所望温度に加熱してもよい。

第3図および第4図に示された本発明の好ましい積層体は、第2図の積層体と同様に、特殊構造の織物基布4と、軟質ポリ塩化ビニル樹脂中間層5、5'を含むものであるが、中間層5上に形成されたアクリル樹脂表面層6の表面には多數の微細凹凸が形成されている。

19

つ、ポリ塩化ビニル樹脂中間層から積層体表面への可塑性のブリードを防止し、それによって積層体の防汚性を向上させるばかりでなく、特に第2の発明に於てはアクリル樹脂表面層の表面に形成された多數の微小凹凸によって積層体の耐屈曲性を更に向上させ、表面層の亀裂発生を防止することができる。従って本発明の積層体は長期間にわたって表面亀裂や汚れを生ずることなしに使用することが可能である。

本発明の積層体は上記のような特性に基づき、テント、車輌用幌、野積用幌などの屋外用シートなどに適し、特に強風下において烈しい屈曲作用を受けることができ、その効果を顕著に發揮することができる。

また、アクリル樹脂表面層は、たかだか50ミクロンの厚さしか有していないので、本発明の積層体は、ウエルダー接着が可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に有用な基布の一実施態様を示す模式図であり、第2図、第3図および第4図は

第3及び4図に示された本発明の積層体においては、中間層5のみの上に表面層6が形成されているが、他の表面層が中間層5'の上に形成されてもよい。

中間層と表面層との接合面は、第3図に示されているように平滑であってもよいし、第4図に示されているように凹凸のあるものであってもよい。後者の場合、両層の接着強度が増大する。

また、ポリ塩化ビニル樹脂の一部が特殊構造織物基布中に侵入していてもよい。この場合、基布と中間層との間の接着強度が増大する。

このようにして得られた積層体は、更にその寒冷時の耐屈曲亀裂性及び使用上の安定性が優れたものとなり、前述の第1の発明に係る積層体よりもほぼ-5℃程度はその性能を向上したものとなる。

発明の効果

本発明の積層体において、アクリル樹脂表面層は、特殊構造織物基布およびポリ塩化ビニル樹脂中間層を被覆して積層体の耐候性を向上させ、か

20

それぞれ本発明の積層体の一実施態様の断面説明図である。

1…経糸、2…緯糸、3…からみ糸、
4…基布、5、5'…PVC中間層、
6…アクリル樹脂表面層。

特許出願人

平岡織染株式会社

特許出願代理人

弁理士 青木 明
弁理士 西館 和之
弁理士 吉田 雄夫
弁理士 山口 昭之

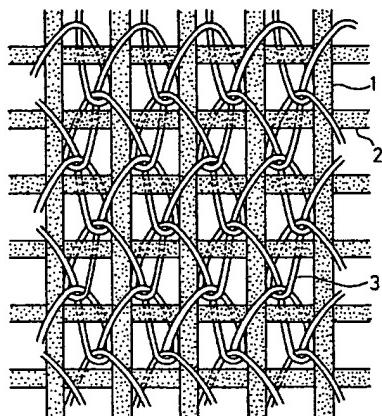
21

—270—

22

第 2 図

第 1 図



第 3 図



第 4 図



手 続 補 正 書

昭和 58 年 10 月 /2 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 58 年 特許願 第 019703 号

2. 発明の名称

耐屈曲性のすぐれたアクリル樹脂積層体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 平岡織染株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
〒105 電話(504)0721氏 名 弁理士 (6579) 青 木 朗
(外 3 名)
青木
印
朗

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第 8 頁、2 行目、「帆布」とあるを「シート」に補正する。

(2) 明細書第 8 頁、19 行目、「その前記可撓性樹脂材材」とあるを「樹脂材料」に補正する。

(3) 明細書第 9 頁、13 行目、「からみ糸は、」とあるを「からみ糸としては、」に補正する。

(4) 明細書第 11 頁、1~8 行目、「シートの両面、又は片面に形成される可撓性被覆樹脂材料について前述のとおりである。」を削除する。

(5) 明細書第 13 頁、1 行目、「張強力」とあるを「高強力」に補正する。

(6) 明細書第 21 頁、12 行目、「可塑性」とあるを「可塑剤」に補正する。